

ANTIBACTERIAL TREATMENT OF GLASS VESSEL**Publication number:** JP11278866**Publication date:** 1999-10-12**Inventor:** TANIGAMI YOSHINORI; ASANO YOSHIHIRO**Applicant:** NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD**Classification:**

- international: A01N25/34; A01N59/16; C03C14/00; C03C17/00;
C03C17/22; C03C21/00; C03C23/00; A01N25/34;
A01N59/16; C03C14/00; C03C17/00; C03C17/22;
C03C21/00; C03C23/00; (IPC1-7): C03C14/00;
A01N25/34; A01N59/16; C03C21/00

- european: C03C17/00B4; C03C17/22; C03C21/00B4; C03C23/00D

Application number: JP19980105592 19980331**Priority number(s):** JP19980105592 19980331**Report a data error here****Abstract of JP11278866**

PROBLEM TO BE SOLVED: To carry out uniform ion exchange to generate no unevenness in coating and to obtain a glass vessel capable of being easily washed with water even if contamination occurs, free from coloring and excellent in antibacterial activity by coating the inner surface of a glass vessel with an aq. soln. contg. silver nitrate and a surfactant and heat-treating the vessel at a temp. at which the ion exchange of alkali metal ions in the surface layer of the vessel for Ag ions is caused.

SOLUTION: Silver nitrate has high solubility to water, gives a high concn. uniform soln. and prevents the reduction coloring of silver by its high oxidizing power. The concn. of the silver nitrate used is 5-25 wt.%. The surfactant sufficiently reduces the surface tension of the aq. soln. for ion exchange and enables uniform coating. The concn. of the surfactant used is 0.1-2 wt.%. An organosilver compd. such as silver lactate may be dissolved in place of silver nitrate. The heat treatment temp. is preferably 320-470 deg.C. The glass vessel may be any glass vessel. provided that it contains alkali metal ions. The coating method is not particularly limited and spraying or dipping may be adopted.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-278866

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号

C 0 3 C 14/00

A 0 1 N 25/34

59/16

C 0 3 C 21/00

F I

C 0 3 C 14/00

A 0 1 N 25/34

59/16

C 0 3 C 21/00

Z

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-105592

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月31日

(71) 出願人 000178826

日本山村硝子株式会社

兵庫県西宮市浜松原町 2 番21号

(72) 発明者 谷上 嘉規

兵庫県西宮市浜松原町 2 番21号 山村硝子

株式会社内

(72) 発明者 浅野 芳弘

兵庫県西宮市浜松原町 2 番21号 山村硝子

株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 迪夫

(54) 【発明の名称】 ガラス容器の抗菌処理方法

(57) 【要約】

【課題】 容易なプロセスでガラス容器内面の表面層に均一に銀イオンを含有させ、熱処理後の水洗により容易に汚れを除去できるガラス容器の抗菌処理方法を提供する。

【解決手段】 硝酸銀及び界面活性剤を溶解した水溶液をガラス容器内表面に施して熱処理し、ガラス容器内面の表面層のアルカリ金属イオンを銀イオンでイオン交換するガラス容器の抗菌処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス容器内表面に、硝酸銀及び界面活性剤を含む水溶液をコートした後、表面層のアルカリ金属イオンと銀イオンとのイオン交換が生起する温度で熱処理することにより、ガラス容器内表面層に抗菌量の銀イオンを実質上均一に含有させることを特徴とするガラス容器の抗菌処理方法。

【請求項2】前記水溶液中の硝酸銀濃度が5～25重量%であり、界面活性剤濃度が0.1～2重量%である請求項1記載の方法。

【請求項3】前記水溶液は、乳酸銀又は酢酸銀又はその両者を0.1～5重量%でさらに含み、硝酸銀との合計銀塩濃度が5～25重量%であり、界面活性剤濃度が0.1～2重量%である請求項1記載の方法。

【請求項4】前記温度は320～470℃である請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】請求項1ないし4のいずれかに記載の方法によって抗菌処理したガラス容器。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス容器の抗菌処理方法及び該処理方法により製造した抗菌性ガラス容器に関する。さらに詳しくは、本発明は主としてソーダ石灰ガラスからなるガラス容器内に詰められる食品や飲料、飲料水等の菌等の微生物による汚染、変質、腐敗を防止し長期保存を可能とするためのガラス容器の抗菌処理方法及び抗菌性ガラス容器に関する。なお、ここで言うガラス容器とは、ガラスびんの他、コップ、皿等のガラス製食器や花瓶を含む。

【0002】

【従来の技術】ガラス製品や容器に抗菌性を付与する方法として、抗菌性ガラスを融着または塗工する方法、イオン交換によりガラス表面層に銀イオンまたは銅イオンを含有させる方法等が開発されている。

【0003】ガラスびん等の容器に抗菌性を付与する方法として、実公平7-44623号公報には、銀イオンまたは銅イオンを含有する溶解性ガラス微粒子をびん内面に成形時に直接融着させる方法が開示されている。しかし、この方法はガラス微粒子をブローエアに混入させてびん内面に吹き付けるため、均一な抗菌ガラス層を形成するのは極めて困難である。また、溶解性ガラスの内容物への溶解に伴い、ガラス層の剥離が起こる恐れがある。

【0004】実開平3-64268号公報には、容器表面に抗菌溶解性ガラスを付着させその上を透水性フィルム状物体で覆う方法が開示されている。しかし、この方法はガラス容器内面に抗菌性を付与する方法としては適当ではない。

【0005】また特開平3-103481号公報には、銀イオン含有制御溶出性硼珪酸塩系ガラス粉末を含有す

る塗料を塗布した容器、さらにはこの塗料を塗布した容器の塗面に更に上記抗菌性ガラス粉末を固着させた容器が開示されている。しかし、この方法もガラス容器内面に抗菌性を付与する方法としては適当ではない。

【0006】また特開平4-338138号公報には、ガラスを硝酸銀水溶液または硫酸銅水溶液からなるイオン交換用溶媒に浸漬し、乾燥、熱処理によりガラス中のナトリウムイオンを銀イオンまたは銅イオンでイオン交換して表面に殺菌性を付与したガラスが開示されている。しかし、実施例で開示されている殺菌性ガラスは全て微粉末であって、ガラスの殺菌性の確認も全て微粉末ガラスで行われており、イオン交換が均一に行われているかどうかの確認はされていない。この方法でガラス容器内面を処理した場合、イオン交換溶媒でガラス容器内面を均一に濡らすのは極めて困難であると考えられる。

【0007】さらに特開平8-217492号公報には、基材上に形成されたガラス被覆層のナトリウムイオン等を銀イオンで交換して抗菌性を付与する方法が開示されている。しかし、ここで使用されるイオン交換用塗布剤組成物は、水に硫化銀や塩化銀等の銀塩、乾燥被膜の強度を増大させるためのアエロジル（シリカのサブミクロン微粒子）、分散剤としての酸化ジルコニウム、イオン交換助剤としての酸化クロム等を懸濁させた不均一系のペースト状組成物であるため、化学工業機器等の大型装置のグラスライニング等には適しているが、ガラス容器等のサイズの小さい物の内面を均一にイオン交換することは困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の抗菌処理方法は、ガラス容器内面に抗菌溶解性ガラス付着させる場合は食品衛生上の制限、ガラス粉末の剥離等の問題、大量生産におけるプロセス上の問題を有していた。またイオン交換を行いガラス内面の表面層に抗菌性イオンを含有させる場合は、均一なイオン交換を行うことが困難であり、さらにイオン交換処理剤の塗布の不均一、垂れ落ち等により付着量が他の部分より多い部分は熱処理後硝酸銀由来と考えられる汚れが発生し易く、その汚れが水洗しても落ちず製品不良になるといった問題を有していた。

【0009】そこで本発明は、上記の問題を解決し剥離等の問題がないイオン交換法を用い、容易なプロセスでガラス容器内面の表面層に均一に銀イオンを含有させ、熱処理後の水洗により容易に汚れを除去できるガラス容器の抗菌処理方法を見出すことを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス容器内表面に、硝酸銀及び界面活性剤を含む水溶液をコートした後、表面層のアルカリ金属イオンと銀イオンとのイオン交換が生起する温度で熱処理することにより、ガラス容器内表面層に抗菌量の銀イオンを実質上均一に含有さ

せることを特徴とするガラス容器の抗菌処理方法を提供する。

【0011】

【発明実施の形態】本発明のガラス容器の抗菌処理方法は、硝酸銀及び界面活性剤を含む水溶液をガラス容器内表面に施して熱処理し、ガラス容器内面の表面層のアルカリ金属イオンを銀イオンでイオン交換することの特徴としている。界面活性剤を処理水溶液に溶解させておくことにより処理水溶液の表面張力が下がるので、処理水溶液がガラス容器内面ではじかれることなく均一にコーティングでき、従来よりも均一に銀イオンを表面層に含有させることが可能となり、その結果洗浄前の上記硝酸由来の汚れの程度も著しく減少した。また界面活性剤の添加は、熱処理時有機成分の焼失（バーンアウト）に伴ってガラス表面に残存している銀やナトリウム等を含有する付着物や上記汚れをポーラスにすると同時にガラス表面への固着力を弱める効果を有すると考えられ、次工程の水洗を容易にし、抗菌性ガラス容器を高い歩留で生産可能にする。界面活性剤の種類としてはアニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれも使用可能であるが、分子量大きい、即ち焼失温度がイオン交換の熱処理温度にできるだけ近いものが、汚れ防止、易洗浄性に効果的である。

【0012】硝酸銀は水への溶解度が高いと共に酸性性であることから、イオン交換処理水溶液に溶解させる銀化合物として好ましく用いられる。即ち、高濃度の均一溶液が得られるので均一なイオン交換を容易にすると共に、強い酸性性により銀の還元着色を防止する。

【0013】硝酸銀の濃度は5～25重量%とすることが好ましい。5重量%未満では抗菌効果が十分得られない恐れがある。逆に25重量%を越えると、抗菌性は高いが汚れが多発し、洗浄が困難になる。硝酸銀の濃度は、抗菌性、洗浄性等を考慮すると9～20重量%であることがより好ましい。

【0014】界面活性剤の濃度はその種類によるが、通常0.1～2重量%とすることが好ましい。イオン交換処理水溶液の表面張力を十分下げ、処理水溶液をガラス容器内面ではじかれることなく均一にコーティングできるようにするためには0.05重量%程度で十分であるが、イオン交換処理後の洗浄性を高めるためには0.1重量%以上溶解させることが好ましい。また、2重量%を越えて溶解させると銀イオンの還元によると考えられるびんの着色が起こる傾向がある。界面活性剤の濃度は、洗浄性、着色問題等を考慮すると、0.2～1重量%であることがより好ましい。

【0015】銀化合物として硝酸銀以外の有機銀化合物を溶解させることができる。有機銀の種類としては、均一水溶液にすることができる物が好ましく、具体的には乳酸銀、酢酸銀等が好ましく使用される。これらの有機銀化合物を溶解させておく熱処理時その有機成分の焼

失に伴い界面活性剤と同様の効果をもたらす、次工程の水洗でより容易に汚れの除去が可能になる。これら有機銀化合物の濃度は0.1～5重量%であり、硝酸銀との合計濃度が5～25重量%であることが好ましい。有機銀化合物の濃度が0.1重量%未満では添加効果がほとんど見られない。逆に5重量%を越えて添加しても効果が変わらないばかりか水に溶解し難くなり、経済的にも不利となる。さらには銀イオンの還元着色も起こり易くなる。有機銀の濃度は、洗浄性、着色問題等を考慮すると合計で0.2～2.5重量%であることがより好ましい。

【0016】上の界面活性剤および有機銀化合物に関連して、塗布ムラなしに均一にコートでき、洗浄性および抗菌性を満足する限り容器の着色が許容される場合もあることに留意すべきである。

【0017】熱処理温度は320～470℃が好ましい。320℃未満ではイオン交換によりガラス容器内面の表面層に侵入する銀イオンの量が少なくなるため抗菌性が不十分となる恐れがある。逆に470℃を越えると熱処理後の汚れが多くなり次工程の水洗が困難になるばかりでなく、ガラス容器内面の表面層からの銀イオンの侵入深さが深くなり過ぎて抗菌性発現に有効な表面近傍の銀イオン濃度を高く維持することが困難になる。熱処理温度は、表面層に侵入する銀イオンの絶対量及び表面近傍の銀イオン濃度等を考慮すると、350～450℃であることがより好ましい。熱処理時間はこの温度範囲であれば1時間で十分であるが、温度に応じて適宜変更することができる。

【0018】ガラス容器の内面にイオン交換処理水溶液を適用する方法は特に制限はなく、スプレー、浸漬法、刷毛塗り、ローテーション法等均一にコーティングできればどの方法でも良い。

【0019】また、イオン交換処理水溶液の表面張力の調整等のために、エタノール、メタノール、アセトン、IPA等の水溶性の有機溶媒を添加しても良い。

【0020】抗菌処理されるガラス容器はソーダ石灰ガラスのみならず、珪酸ガラス等アルカリ金属イオンを含有するガラスであれば特に制限はない。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0022】実施例及び比較例において評価及び判定は以下のような方法で行った。

(1) 塗布ムラ

イオン交換処理水溶液をスプレー法によりガラス容器内面にコーティング後、はじき、ムラの有無を肉眼で判定した。

○：はじき、ムラなし

×：はじき、ムラあり

(2) 洗浄性

スプレー、乾燥、熱処理後ガラス容器内部に水をかけながら軽くブラシでこすりながら洗浄し、汚れの落ち易さを評価した。

○：汚れが簡単に落ちる

△：汚れが落ちる

×：汚れが落ちない

(3) 着色

熱処理、洗浄後ガラス容器内面の褐色の着色を有無を肉眼で判定した。

○：着色なし

×：着色あり

××：着色濃い

(4) 抗菌性

フィルム密着法で評価した。イオン交換処理を行ったガラス容器から50×50mmのサンプルを切り出し、大腸菌の菌液(菌数 10^5 /ml)をサンプル上に滴下し、その上からポリエチレンフィルムをかぶせ密着させた。これを35℃、相対湿度90%以上の条件で静置し、24時間後の生菌数を測定した。また対照サンプルとして、抗菌処理を行っていないガラス容器についても、上記と同様の測定を行った。

○：対照に対し、生菌数が $1/1000$ 以下

×：対照に対し、生菌数が $1/1000$ より多

【0023】実施例1

硝酸銀濃度及びノニオン系界面活性剤(ライオン社製リポノックスTL)濃度が、それぞれ5.0重量%および0.5重量%となるようイオン交換処理水溶液を調製した。これを無色透明のソーダ石灰ガラス系のガラスびんの内面にスプレーコーティングし、乾燥後、400℃で1時間熱処理しイオン交換を行った。得られたガラスびんを上記の方法に従って評価したところ、塗布ムラ、着色がなく洗浄性に優れた抗菌性の高い物であった。

【0024】比較例1

硝酸銀濃度が10.0重量%であり、界面活性剤を含有しないイオン交換処理水溶液を調製し、実施例1と同じ処理を行った。着色がなく抗菌性の高いガラスびんが得られたが、塗布ムラがあり洗浄性が劣っていた。

【0025】実施例2～4及び比較例2～4

硝酸銀濃度を1.0～30.0重量%の範囲で変更する以外は実施例1と同様の処理を行った。硝酸銀濃度が1.0重量%の比較例2、3.0重量%の比較例3では十分な抗菌性が得られず、硝酸銀濃度が30.0重量%

の比較例4では洗浄性が劣っていた。これに対し、硝酸銀濃度が10.0、15.0、25.0重量%の実施例2、3、4では実施例1と同様良好な結果が得られた。

【0026】実施例2で得られたガラスびんからガラス片を切り出し、その断面のEPMA分析を行ったところ、銀イオンは表面から約20μm程度の深さのところを高濃度で分布していることが分かった。

【0027】実施例5～12

硝酸銀及び有機銀の濃度を表1に示すように種々変更する以外は実施例1と同様の処理を行ったところ、いずれも実施例1と同様良好な結果が得られた。

【0028】比較例5、6

硝酸銀を含まず、乳酸銀と実施例1と同じ界面活性剤を同量溶解させたイオン交換処理水溶液を調製した。乳酸銀濃度が5.0重量%の比較例5では水に対する溶解性が困難であるために塗布ムラが生じると共に、雰囲気還元性となるため濃褐色に着色した。乳酸銀濃度が1.0重量%の比較例6では褐色に着色するのみならず、抗菌性も不十分であった。

【0029】実施例13～17、比較例7

硝酸銀濃度を10.0重量%とし、界面活性剤の濃度及び種類を種々変更(濃度0.1～2.5重量%、種類：実施例1使用のノニオン系他、アニオン系界面活性剤であるアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム)し実施例1と同様の処理を行った。実施例1と同じノニオン系界面活性剤を用いた場合、濃度が0.1重量%の実施例13では洗浄性がやや劣っていたが所望の効果をほぼ得ることができた。ノニオン系界面活性剤濃度が0.25重量%の実施例14、1.0重量%の実施例15及び2.0重量%の実施例16では十分な効果が得られた。界面活性剤の種類をアニオン系に変更する以外は実施例14と同じ条件でイオン交換処理水溶液を調製した実施例17でも、所望の効果が得られた。一方ノニオン系界面活性剤濃度を2.5重量%とした比較例7では、雰囲気還元性になり褐色に着色した。

【0030】実施例18～19、比較例8～9

熱処理温度を250～500℃に変更する以外は実施例2と同様の処理を行った。熱処理温度が350℃の実施例18及び450℃の実施例19では実施例2と同様好ましい結果が得られた。一方、熱処理温度が250℃、300℃の比較例8、9では抗菌性が不十分であった。

【0031】

【表1】

表 1

実施例 比較例 No	硝酸銀 濃度 (wt%)	乳酸銀 濃度 (wt%)	酢酸銀 濃度 (wt%)	銀塩濃 度合計 (wt%)	界面活性 剤濃度 (wt%)	熱処理 温度 (°C)	熱処理 時間 (hr)	塗布 ムラ	洗浄性	着色 (褐色)	抗菌性
比較例 1	10.0	0	0	10.0	0	400	1	×	×	○	○
比較例 2	1.0	0	0	1.0	A 0.5	400	1	○	○	○	×
比較例 3	3.0	0	0	3.0	A 0.5	400	1	○	○	○	×
実施例 1	5.0	0	0	5.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 2	10.0	0	0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 3	15.0	0	0	15.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 4	25.0	0	0	25.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
比較例 4	30.0	0	0	30.0	A 0.5	400	1	○	×	○	○
実施例 5	9.9	0.1	0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 6	9.8	0.2	0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 7	9.7	0.3	0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 8	9.0	1.0	0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 9	7.0	3.0	0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 10	5.0	5.0	0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 11	5.0	2.5	0	7.5	A 0.5	400	1	○	○	○	○
実施例 12	9.0	0	1.0	10.0	A 0.5	400	1	○	○	○	○
比較例 5	0	5.0	0	5.0	A 0.5	400	1	×	○	×	○
比較例 6	0	1.0	0	1.0	A 0.5	400	1	○	○	×	×
実施例 13	10.0	0	0	10.0	A 0.1	400	1	○	△	○	○
実施例 14	10.0	0	0	10.0	A 0.25	400	1	○	○	○	○
実施例 15	10.0	0	0	10.0	A 1.0	400	1	○	○	○	○
実施例 16	10.0	0	0	10.0	A 2.0	400	1	○	○	○	○
実施例 17	10.0	0	0	10.0	B 0.25	400	1	○	○	○	○
比較例 7	10.0	0	0	10.0	A 2.5	400	1	○	○	×	○
比較例 8	10.0	0	0	10.0	A 0.5	250	1	○	○	○	×
比較例 9	10.0	0	0	10.0	A 0.5	300	1	○	○	○	×
実施例 18	10.0	0	0	10.0	A 0.5	350	1	○	○	○	○
実施例 19	10.0	0	0	10.0	A 0.5	450	1	○	○	○	○

界面活性剤A：リポノックスTL（ライオン社製 ノニオン系）

界面活性剤B：アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム（アニオン系）

【0032】表1に示したように、実施例1～19に示した本発明のガラス容器内面の抗菌処理方法によれば、塗布ムラ、着色がなく洗浄性に優れた抗菌性の高い抗菌性ガラス容器を容易に得ることができる。

【0033】一方、本発明の範囲外の比較例1～10では、上記4評価項目の少なくとも1つを満たさない。

【0034】

【発明の効果】本発明のガラス容器の抗菌処理方法によ

れば、イオン交換処理水溶液に硝酸銀と共に適量の界面活性剤を溶解させたので、塗布ムラがなく均一なイオン交換を行うことができ、汚れが発生しても次工程の水洗で容易に洗浄可能で、着色がなく、かつ抗菌性に優れたガラス容器を高い歩留で製造することができる。

【0035】また、乳酸銀、酢酸銀等の有機銀化合物を共存させることより、一層、効率良く所望のガラス容器を製造することができる。